

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-136335

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 10-310379

(71)Applicant : BROTHER IND LTD

(22)Date of filing : 30.10.1998

(72)Inventor : YAMAZAKI HIDETO

(54) WATER-BASE INK FOR INK JET AND INK JET RECORDING PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-base ink which can give a print of good water resistance and does not cause plug at the tip of an ink jet head by mixing a water-soluble dye having a structure of an ammonium salt or substituted ammonium salt of a carboxyl group with a combination of an acidic amino acid with a basic substance in a specified ratio.

SOLUTION: The molar ratio of the basic substance to the acidic amino acid is 0.5-2. The content of the aqueous dye used is usually 0.1-20 wt.% based on the entire ink weight. The acidic amino acid used is glutamic acid, aspartic acid, or such amino acid in which the alkyl is a substituted one. The content of the acidic amino acid used is usually 0.01-20 wt.% based on the entire ink weight. The basic substance is particularly desirably a basic nitrogen compound such as monoethanolamine, diethanolamine, or triethanolamine. The solvent used is a mixed solvent comprising water and a water-soluble organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-136335
(P2000-136335A)

(43)公開日 平成12年5月16日(2000.5.16)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-310379

(22)出願日 平成10年10月30日(1998. 10. 30)

(71)出願人 000005267

ブラザー工業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区苗代町15番1号

(72)発明者 山崎 秀人

名古屋市瑞穂区苗代町15番1号 ブラザー
工業株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA56 BA59

4J039 BA14 BA16 BA29 BB00 BC19

BC34 BC35 BD06 CA03 CA06

EA38 EA41 GA24

(54)【発明の名称】 インクジェット用水性インク及びインクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 耐水性が良好で、インクジェットヘッドの先端部で目詰まりしないインクジェット用水性インク及びインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】 カルボキシル基のアンモニウム塩構造を有する染料、エチレングリコール、グリセリン、酸性アミノ酸としてL-グルタミン酸、塩基性物質としてトリエタノールアミンを添加し、攪拌、濾過後、インクを得た。トリエタノールアミンのL-グルタミン酸に対するモル比は0.99である。このインク組成物を顕微鏡観察したところ、凝集物は見られなかった。このインク組成物をインクジェットヘッドに用いて印刷したところ、噴射は良好であり、印字物の耐水性も良好であった。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インクジェット用水性インクにおいて、カルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有する水溶性染料と、酸性アミノ酸と、塩基性物質を含有し、且つ塩基性物質の酸性アミノ酸に対するモル比が 0. 5 ～ 2 の範囲にあることを特徴とするインクジェット用水性インク。

【請求項 2】 インクジェット用水性インクを用いて記録を行うインクジェット記録方法において、請求項 1 記載のインクジェット用水性インクを使用する 10 ことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用水性インク及びインクジェット記録方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々のインク吐出方法、例えば静電吸引方式、圧電素子を用いてインクに機械的振動または変位を与える方式、インクを加 20 熱することにより気泡を発生させ、その時に発生する圧力を利用する方式等によりインク小滴を形成し、それらの一部もしくは全部を紙等の被記録材に付着させて記録を行うものである。

【0 0 0 3】このようなインクジェット記録方式に使用するインク組成物としては、各種の水溶性の染料又は顔料を、水又は水と水溶性有機溶剤からなる液媒体に溶解又は分散させたものが知られ、且つ使用されている。そしてそのようなインク組成物は、その目的のために最適 30 の性能特性を有することが要求される。例えば長期間使用されなくても沈澱や凝集が生じることがなく、インクジェットプリンターのヘッドの先端部及びインク流路内で目詰まりすることがなく、印字品質が良好なこと、耐候性が優れていること等である。また染料と顔料を比較すると、顔料はインク媒体中に溶解せずに分散しているが、染料はインク媒体中に完全に溶解するため、染料インク組成物は顔料インク組成物と比べてインクジェットプリンターのヘッドの先端部やインク流路内で目詰まりしにくく、液安定性もはるかに優れている。そのためインクジェットプリンター用インクは染料インク組成物が 40 多い。このような染料インク組成物の中では水に染料を溶解させた水性染料インク組成物が主流を占めている。そのような水性染料インク組成物は、様々な化学構造を有する水溶性染料を水及びまたは水溶性有機溶剤の混合溶媒に溶解しており、必要に応じて各種添加物が添加されたものが現在主として用いられている。中でも構造中にカルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有する染料は、特に良好な耐水性を与えることが知られている。（特開平 3 - 9 1 5 7 7 号公報等参照。）このような染料を含有するインクが紙に印刷 50

されると、上記アンモニウム塩のアンモニウムもしくは置換アンモニウムが蒸発してカルボキシル基となり、水に対する溶解度が低下すること、またそのカルボキシル基が紙の水酸基と作用することにより、耐水性が向上する。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、そのような高耐水性染料でも、顔料と比較すると耐水性は十分であるとは言えず、水に濡れた後のしみ等については依然、改良の余地が残されている。またインクジェットヘッドの先端部でも、同様な理由によってインク溶媒である水に対する溶解度が低下するため、析出してくる。つまりインクジェットヘッドの先端部で目詰まりが生じるため、印字不能となり易い。

【0 0 0 5】本発明は、上述した問題点、すなわちカルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有する染料でも顔料と比較すると耐水性は十分であるとは言えず、水に濡れた後のしみ等については依然、改良の余地が残されており、またインクジェットヘッドの先端部で析出し易いという問題点を解決するためになされたものであり、且つインクジェット記録用に適した記録用水性インクを提供することを目的とする。

【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、請求項 1 記載のインクジェット用水性インクは、カルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有する水溶性染料と、酸性アミノ酸と、塩基性物質を含有し、且つ塩基性物質の酸性アミノ酸に対するモル比が 0. 5 ～ 2 の範囲にあることを特徴とする。 30

【0 0 0 7】また、請求項 2 記載のインクジェット記録方法は、請求項 1 記載のインクジェット用水性インクを使用することを特徴とする。

【0 0 0 8】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0 0 0 9】本発明において使用される染料としては、カルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有する水溶性染料である。構造中にカルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有すると、紙面上でアンモニウム塩のアンモニウムもしくは置換アンモニウムが蒸発してカルボキシル基となり、水に対する溶解度が低下すること、またそのカルボキシル基が紙の水酸基と作用することにより、耐水性が良好である。含有量としては、一般的にはインクの全重量に対して重量%で 0. 1 ～ 2 0 重量%、好ましくは 0. 3 ～ 1 0 重量%、より好ましくは 1 ～ 5 重量%の範囲である。これらの染料は一種のみならず、二種以上を混合して用いても良い。

【0 0 1 0】本発明に於いて使用される酸性アミノ酸と

しては、グルタミン酸、アスパラギン酸、及びこれらのアルキル基に置換基を導入したものである。このような置換基としては、置換もしくは非置換のアルキル基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、フェニル基等が挙げられる。本発明において特に好ましいものは、入手し易く、生体蛋白質の構成要素であるため安全性も高いL-グルタミン酸、L-アスパラギン酸である。酸性アミノ酸は分子内にカルボキシル基を2個以上含有するため、前記染料及び紙との相互作用により耐水性が向上する。これら酸性アミノ酸の含有量としては、一般的にはインクの全重量に対して重量%で0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは0.5~5重量%の範囲である。20重量%以上であるとインク中に沈澱が生じたりする可能性があり、また0.01重量%未満では十分な効果が得られない。これら酸性アミノ酸は一種のみならず、二種以上を混合して用いても良い。本発明に於いて使用される塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等に代表される無機塩類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等に代表される塩基性窒素化合物等が挙げられる。これらの中でも塩基性窒素化合物は特に好ましいものである。これら塩基性物質の含有量としては、酸性アミノ酸に対するモル比が0.5~2の範囲である。この範囲であれば、酸性アミノ酸の耐水性向上作用が十分に発揮され、且つ染料と酸性アミノ酸がインク溶媒に対して適度な溶解度を有するようになり、インクジェットヘッドの先端部で目詰まりしにくくなる。酸性アミノ酸に対する塩基性物質のモル比が0.5未満では、凝集、沈澱が生じ易くなる。また2を越えると酸性アミノ酸と染料の水に対する溶解度が高くなり過ぎ、耐水性が悪くなる。本発明において使用される溶媒は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒である。水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用することが望ましい。水溶性有機溶剤は主としてインクジェットヘッドの先端部に於けるインクの乾燥防止効果を有するものである。この様な有機溶剤としては一般的には多価アルコール類が使用されることが多いが、水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン類又はケトアル

コール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、グリセリン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの中でもグリセリン、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類は特に好ましいものである。インク組成物中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般的にはインクの全重量に対して重量%で0~95重量%、好ましくは10~80重量%、より好ましくは10~50重量%の範囲である。この時の水の含有量は、上記溶剤成分の種類、その組成、あるいは所望されるインクの特性に依存して広い範囲で決定されるが、インクの全重量に対して一般に10~95重量%、好ましくは10~70重量%、より好ましくは20~70重量%の範囲である。

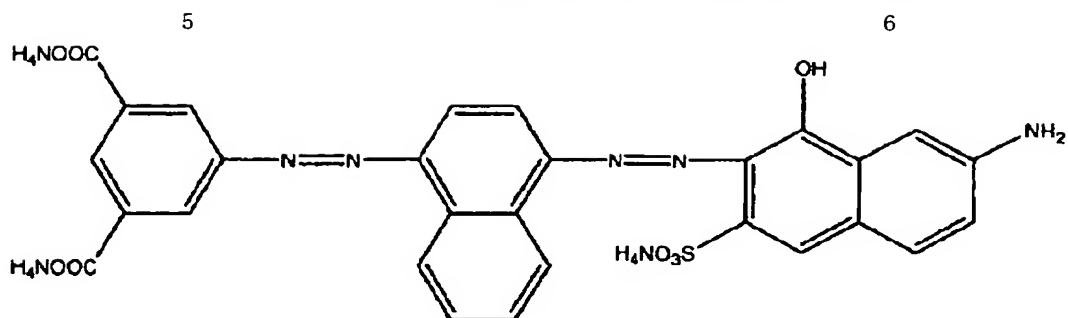
【0011】本発明におけるインク組成物の基本組成は以上の通りであるが、その他従来公知の各種添加剤、すなわち、界面活性剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、防霉剤等を必要に応じて添加することができる。例えばポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、各種界面活性剤等である。次に本発明の実施例及び比較例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】カルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有する水溶性染料として、以下の3つの染料を使用した。

【0012】染料1

【0013】

【化1】

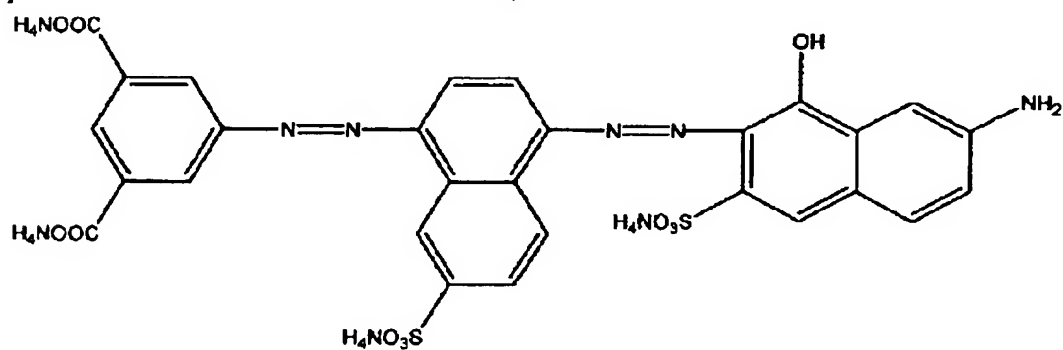


染料 2

【0014】

10* 【化2】

*

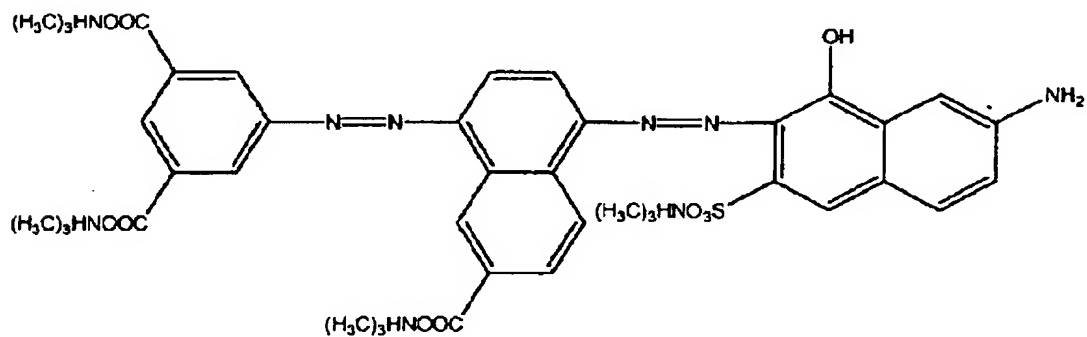


【0015】

【0016】染料 3

※ 【0017】

※ 【化3】



【0018】これらの染料を使用し、次の表1に掲げる組成にて30分間攪拌した後に、孔径0.2μmのメンブランフィルターにて濾過し、インクを作製した。表中

の数字は重量部を表す。

【0019】

【表1】

インク組成

	染料			エチレン グリコール	グリセリン	純水	酸性アミノ酸		中性アミノ酸 L-アラニン	塩基性アミノ酸 L-(+)-リシン	腐植性物質	
	染料1	染料2	染料3				L-グルタミン酸	L-アスパラギン酸			トリエタノール	NaOH
実施例1	3	-	-	8	20	67	1	-	-	-	1	-
実施例2	-	3	-	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	6.7×10^{-3} mol	-
実施例3	-	-	3	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	6.7×10^{-3} mol	-
実施例4	3	-	-	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	6.7×10^{-3} mol	-
実施例5	3	-	-	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	0.5	-
実施例6	3	-	-	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	3.4×10^{-3} mol	-
実施例7	3	-	-	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	13.4×10^{-3} mol	-
比較例1	3	-	-	8	20	67	-	7.5×10^{-3} mol	-	-	6.7×10^{-3} mol	0.27
比較例2	3	-	-	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	-	6.8×10^{-3} mol
比較例3	3	-	-	8	20	67	-	-	-	-	6.7×10^{-3} mol	-
比較例4	3	-	-	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	-	-
比較例5	3	-	-	8	20	67	-	-	0.6	-	6.7×10^{-3} mol	-
比較例6	3	-	-	8	20	67	-	-	6.7×10^{-3} mol	1	6.7×10^{-3} mol	-
比較例7	3	-	-	8	20	67	6.8×10^{-3} mol	-	-	-	0.4	-
							1	-	-	-	2.7×10^{-3} mol	-
							6.8×10^{-3} mol	-	-	-	2.2	-
							6.8×10^{-3} mol	-	-	-	14.8×10^{-3} mol	-

【0020】作製したインクは以下の評価方法によって評価した。

(1) インクを顕微鏡にて観察し、凝集物の有無を確認する。

(2) インクを特開平2-150355号公報に開示されているせん断モード型のインクジェットヘッドを使用して、次の2通りの方法で印刷し、吐出性を確認する。

どちらの方法に於いても噴射が良好であり、インクジェットヘッドの先端部で目詰まりすることなく印刷できた場合を○とし、それ以外は×とした。

1：吐出安定性確認；5℃、20℃、40℃の各雰囲気温度でそれぞれ24時間の連続吐出を行う。

2：吐出応答性確認；1分間の間欠吐出と2ヶ月間放置後の吐出を行う。

(3) 印字物を完全に乾燥させてから、5分間水道水に浸し、引き上げて自然乾燥させて耐水性を確認する。ほとんど滲みが見られず、文字をはっきりと認識でき、色落ちしていない場合を○とし、それ以外は×とした。 *

インク評価

	塩基性物質の アミノ酸に対するモル比	凝集物 の有無	吐出 安定性	耐水性
実施例1	0.99	無	○	○
実施例2	0.99	無	○	○
実施例3	0.99	無	○	○
実施例4	0.50	無	○	○
実施例5	1.97	無	○	○
実施例6	0.89	無	○	○
実施例7	1.00	無	○	○
比較例1	-	無	×	-
比較例2	-	無	○	×
比較例3	0.00	有	×	-
比較例4	1.00	無	○	×
比較例5	1.00	無	○	×
比較例6	0.40	有	×	-
比較例7	2.18	無	○	×

【0023】インクで凝集が生じることなく、インクジェット印刷しても噴射が良好であり、印字物の耐水性が良好であった実施例1～7のインク組成物では、いずれもカルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有する水溶性染料と、酸性アミノ酸と、塩基性物質を含有し、且つ塩基性物質の酸性アミノ酸に対するモル比が0.5～2の範囲であった。

【0024】これに対し、インクで凝集が生じたり、インクジェットヘッドの先端部で目詰まりしたり、印字物の耐水性が悪かった比較例1～7では、いずれも上記条件を満たしていなかった。

【0025】

*【0021】以上の評価方法によって評価した結果を、表2に示す。

【0022】

【表2】

【発明の効果】以上説明したことから明かなように、請求項1記載のインクジェット用水性インクは、カルボキシル基のアンモニウム塩もしくは置換アンモニウム塩の構造を有する水溶性染料と、酸性アミノ酸と、塩基性物質を含有し、且つ塩基性物質の酸性アミノ酸に対するモル比が0.5～2の範囲にあるので、印字物の耐水性が良好で、且つインクジェットヘッドの先端部で目詰まりしない。

【0026】また請求項2記載のインクジェット記録方法は、請求項1記載のインクジェット用水性インクを使用することにより、印字物の耐水性が良好で、且つインクジェットヘッドの先端部で目詰まりしない。